

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/51438 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 29/14,  
31/22, 45/75, 47/19
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00016
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Januar 2001 (03.01.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 01 257.4 14. Januar 2000 (14.01.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

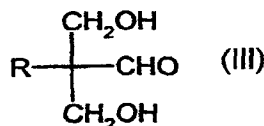
- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DÖBERT,  
Frank [DE/DE]; Roggenweg 55, 50933 Köln (DE).  
KLAUSENER, Alexander [DE/DE]; Schiffgesweg 18,  
50259 Pulheim (DE). WAGNER, Paul [DE/DE]; Fried-  
hofstr. 12, 40597 Düsseldorf (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TRIMETHYLOL ALKANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TRIMETHYLOLALKANEN



(57) Abstract: The invention relates to a two-step method for producing trimethylol alkanes of the general formula (I),  $(\text{HOCH}_2)_3\text{-C-R}$ , wherein R represents methylol,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  alkyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  aryl or  $\text{C}_7\text{-C}_{22}$  aralkyl, and simultaneously producing calcium formiate on the basis of an aldehyde of the formula (II),  $\text{RCH}_2\text{CHO}$ , wherein R has the meaning indicated above. In a first step, an aldehyde of the formula (II) and a formaldehyde are reacted in the presence of a base to give a 2,2-dimethylol alkanal of formula (III), wherein R has the meaning indicated above. In a second step, the compound of formula (III) is reacted with formaldehyde in the presence of calcium hydroxide. The invention provides a method for obtaining trimethylol alkanes of the general formula (I) with a high purity and in high yields.

(57) Zusammenfassung: Zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkanen der allgemeinen Formel (I),  $(\text{HOCH}_2)_3\text{-C-R}$  (I), wobei R für Methylol,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl oder  $\text{C}_7\text{-C}_{22}$ -Aralkyl steht, unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumformiat ausgehend von einem Aldehyd der Formel (II)  $\text{RCH}_2\text{CHO}$ , wobei R die oben angegebene Bedeutung hat, wobei in einem ersten Schritt ein Aldehyd der Formel (II) und Formaldehyd in Gegenwart einer Base zu einem 2,2-Dimethylolalkanal der Formel (III), wobei R die oben angegebene Bedeutung hat, umgesetzt werden, und man in einem zweiten Schritt die Verbindung der Formel (III) mit Formaldehyd in Gegenwart von Calciumhydroxid zur Reaktion bringt. Die Trimethylolalkane der allgemeinen Formel (I) lassen sich gemäss diesem Verfahren in hoher Reinheit und mit guten Ausbeuten gewinnen.

WO 01/51438 A1

### Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkanen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkanen, insbesondere Trimethylolpropan, in hoher Reinheit und mit hohen Ausbeuten unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumformiat ( $\text{Ca}(\text{OOCH})_2$ ).

Sowohl Trimethylolalkane, als auch Calciumformiat sind industriell interessante Produkte. So findet Trimethylolpropan Verwendung im Bereich der Herstellung von Lackharzen, Pulverlacken, Schaumstoffen und Polyestern. Calciumformiat wird beispielsweise in folgenden Bereichen kommerziell eingesetzt: Zusatzstoff für die Tierernährung, Einsatz in der Baustoffindustrie, Herstellung von Ameisensäure, Hilfsstoff in der Lederindustrie, Hilfsmittel bei der Herstellung von Hochglanzpapieren, Behandlung von Waschwässern bei der Rauchgasentschwefelung und Hilfsmittel bei der Silierung.

Die industrielle Herstellung von Trimethylolpropan (TMP) geht von n-Butyraldehyd und Formaldehyd als Ausgangsmaterialien aus. Nach allgemeinem Verständnis wird zunächst in einer basenkatalysierten Reaktion über die Zwischenstufe 2-Methylolbutanal 2,2-Dimethylolbutanal gebildet. Unter Einwirkung stöchiometrischer Mengen einer Base, beispielsweise wird Calciumhydroxid eingesetzt, erfolgt im abschließenden Schritt die Bildung von Trimethylolpropan unter gleichzeitiger Freisetzung von Calciumformiat. Das Verfahren wird einstufig durchgeführt, was den Nachteil mit sich bringt, dass die einzelnen Reaktionsschritte, d.h. die Herstellung von 2,2-Dimethylolbutanal und dessen Umsetzung zu Trimethylolpropan, nicht separat optimiert werden können. Dies äußert sich im Anfall unerwünschter Nebenprodukte und in einer unbefriedigenden Ausbeute bezüglich des eingesetzten n-Butyraldehyds.

Um diesen Nachteil zu vermeiden wurden zweistufige Verfahren entwickelt, wobei in einem ersten Schritt zunächst aus n-Butyraldehyd und Formaldehyd 2,2-Dimethylolbutanal hergestellt und dieses dann in einem zweiten Schritt hydriert wird.

5 DE-A 25 07 461 beschreibt beispielsweise ein zweistufiges Verfahren nach dem aus n-Butyraldehyd und Formaldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen eines tertiären Trialkylamins, das mindestens einen verzweigten Alkylrest trägt, 2,2-Dimethylolbutanal gewonnen wird, das dann einer Hydrierung unterzogen werden kann. Die Ausbeuten an Trimethylolpropan von etwa 75 %, bezogen auf eingesetzten n-Butyraldehyd, sind unbefriedigend.

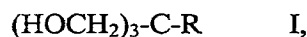
10 Gemäß DE-A 196 53 093 lässt sich die Ausbeute an Trimethylolpropan sowohl bezogen auf den eingesetzten n-Butyraldehyd, als auch bezogen auf den eingesetzten Formaldehyd deutlich steigern, wenn in einem ersten Schritt die Herstellung von 2,2-Dimethylolbutanal durch Kondensation von n-Butyraldehyd und Formaldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen eines tertiären Amins in drei Stufen durchgeführt wird, wobei nicht umgesetztes Edukt und gebildete Nebenprodukte rezykliert und weiter umgesetzt werden. Das auf diese Weise erhaltene Kondensationsprodukt (2,2-Dimethylolbutanal) wird in einem zweiten Schritt zu Trimethylolpropan hydriert.

20 Auch EP-A 860 419 schlägt vor, die Herstellung von 2,2-Dimethylolbutanal aus n-Butyraldehyd und Formaldehyd, d.h. den ersten Schritt der Herstellung von Trimethylolpropan, mehrstufig durchzuführen, wobei in der ersten Stufe die eigentliche Umsetzung erfolgt und in der zweiten Stufe das als Nebenprodukt anfallende 2-Ethylacrolein mit weiterem Formaldehyd umgesetzt wird. Das so hergestellte 2,2-Dimethylolbutanal kann in einem zweiten Schritt zu Trimethylolpropan hydriert werden.

30 Der wesentliche Vorteil der beschriebenen Verfahrensvarianten zur Herstellung von Trimethylolpropan in zwei Schritten, nämlich der Herstellung von 2,2-Dimethylolbutanal und anschließender Herstellung von Trimethylolpropan, liegt darin, dass

- 5 beide Schritte einzeln optimiert werden können und so gute Ausbeuten zu erzielen sind. Dem stehen jedoch gravierende Nachteile gegenüber. Zunächst wird auf die Gewinnung von Calciumformiat verzichtet. Außerdem wird die erforderliche Hydrierung in der Regel unter Druck durchgeführt, was die Verwendung teurer drucktauglicher Reaktoren erfordert. Darüber hinaus muss das im ersten Schritt erhaltene 2,2-Dimethylolbutanal vor dem Hydrierschritt weitgehend von unumgesetztem Edukt insbesondere Formaldehyd und basischen Bestandteilen frei sein, damit die gewünschten hohen Ausbeuten an Trimethylolpropan erreicht werden.
- 10 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkanen in hohen Ausbeuten bezüglich der eingesetzten Edukte bereitzustellen, das die gleichzeitige Gewinnung von Calciumformiat erlaubt.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkanen der allgemeinen Formel I



wobei

R für Methylol, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub>-Aralkyl steht,

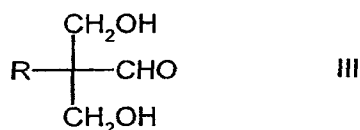
unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumformiat ausgehend von einem Aldehyd der Formel II



wobei

R die oben angegebene Bedeutung hat,

gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in einem ersten Schritt ein Aldehyd der Formel II und Formaldehyd in Gegenwart einer Base zu einem 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III



wobei

R die oben angegebene Bedeutung hat,

umgesetzt werden und man in einem zweiten Schritt die Verbindung der Formel III mit Formaldehyd in Gegenwart von Calciumhydroxid zur Reaktion bringt.

R steht in den Formeln I, II und III für Methylol, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Isopropyl, Isobutyl und tert.-Butyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, wie beispielsweise Phenyl und Naphthyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub>-Aralkyl, wie beispielsweise Benzyl. Bevorzugt steht R für Methylol oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und besonders bevorzugt für Methylol oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl. Ganz besonders bevorzugt steht R für Ethyl.

Das erfindungsgemäße Verfahren trennt die Herstellung des Zwischenprodukts 2,2-Dimethylolalkanal von dem Folgeschritt, der Herstellung von Trimethylolalkan, sowohl in verfahrenstechnischer, als auch in räumlicher Hinsicht. Dies erlaubt die separate Optimierung beider Verfahrensschritte. Es ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, Trimethylolalkan in guter Ausbeute unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumformiat herzustellen. Überraschenderweise wirkt es sich nicht nachteilig auf Ausbeute und Selektivität bezüglich der Bildung von Trimethylolalkanen aus, wenn das im ersten Schritt hergestellte 2,2-Dimethylolalkanal noch nicht vollständig abreagiertes 2-Methylolalkanal enthält, das als Zwischen-

produkt anfällt. Weiterhin überrascht, dass anders als bei der klassischen einstufigen Verfahrensvariante, im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens, der Bildung von Trimethylolalkan aus 2,2-Dimethylolalkanal in Gegenwart von Calciumhydroxid und Formaldehyd, lediglich sehr geringe Mengen an Nebenprodukten erhalten werden. Dieser zweite Reaktionsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens verläuft überraschend selektiv. Es werden weder Produkte einer gemischten Cannizzaro-Reaktion noch einer Retro-Aldol-Reaktion, d.h. eines Zerfalls des 2,2-Dimethylolalkanals, beobachtet. Auch die Bildung von Verbindungen mit höheren Molekulargewichten, wie 2-Ethyl-2-[[2-ethyl-2-(hydroxymethyl)butoxy]methyl]-1,3-propandiol und 2,2-Bis(hydroxymethyl)butylformiat, wird nur in geringem Umfang beobachtet.

Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Aldehyd der Formel II mit Formaldehyd in Gegenwart von Base umgesetzt. Diese Umsetzung ist dem Fachmann an sich bekannt und wird vorteilhafterweise mehrstufig durchgeführt, wie beispielsweise in DE-196 53 093 und EP-A 860 419 beschrieben.

Dabei wird der Aldehyd der Formel II vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt. Beispielsweise wird er direkt in der Form eingesetzt, wie er bei seiner Herstellung nach üblichen großtechnischen Prozessen anfällt.

Formaldehyd wird vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt, die etwa 1 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 32 Gew.-% Formaldehyd enthält.

Das Molverhältnis zwischen Aldehyd der Formel II und Formaldehyd kann beispielsweise 1:2 bis 1:10, bevorzugt 1:2 bis 1:5, besonders bevorzugt 1:2 bis 1:3,5 betragen.

Geeignete Basen sind beispielsweise solche, die als basische Katalysatoren für die Aldolkondensation bekannt sind. Besonders in Betracht kommen Alkali- und Erd-

alkalimetallhydroxide, Alkali- und Erdalkalimetallhydrogencarbonate, Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate und tertiäre Amine. Bevorzugt sind Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat und Trialkylamine mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, besonders bevorzugt Natriumhydroxid, Calciumhydroxid und Trialkylamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe und insbesondere bevorzugt Calciumhydroxid und Trialkylamine mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, wobei vor allem Trimethylamin und Triethylamin genannt seien. Es kann eine Base, aber auch Gemische aus zwei oder mehreren Basen eingesetzt werden.

Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Basen beispielsweise in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Mol je Mol Aldehyd der Formel II eingesetzt werden. Bevorzugt sind 0,01 bis 0,4 Mol Base je Mol Aldehyd, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 Moläquivalente.

Die Konzentration der organischen Komponenten in der Reaktionsmischung kann beispielsweise 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% betragen.

Die Umsetzung kann beispielsweise bei einer Temperatur von 0 bis 130°C, bevorzugt bei 10 bis 100°C, besonders bevorzugt bei 10 bis 80°C durchgeführt werden. Wenn die gewählte Reaktionstemperatur den Siedepunkt der Komponenten der Reaktionsmischung übersteigt, kann der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens unter erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Eine besonders hohe Raum-Zeit-Ausbeute und eine hohe Ausbeute an 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III lassen durch eine besondere Führung der Reaktionstemperatur erreichen. Bevorzugt wird deshalb der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens bei relativ niedriger Temperatur, beispielsweise bei 0 bis 60°C, begonnen und dann die Temperatur kontinuierlich oder stufenweise angehoben, wobei die Endtemperatur 130°C nicht überschreiten soll. Die gewünschte Endtem-

peratur kann beispielsweise nach einer Zeit von 10 Minuten bis 3 Stunden erreicht werden.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform des ersten Schritts des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein pH-Wert der Reaktionsmischung zwischen 8 und 12 eingestellt. Die Einstellung des pH-Werts kann durch Zugabe der oben genannten Basen erfolgen. Dazu kann es notwendig werden, die Base in mehreren Teilmengen nacheinander zuzufügen.

10 Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor kann beispielsweise 10 Minuten bis 10 Stunden betragen.

Das Verfahren kann sowohl batchweise, semibatchweise als auch kontinuierlich betrieben werden. Als Reaktionsapparate kommen alle dem Fachmann bekannten  
15 Reaktionsapparate, die zur Umsetzung von flüssigen Reaktanden geeignet sind, in Frage. Besonders erwähnt sei der Rührkesselreaktor, die Rührkesselkaskade, das Strömungsrohr und der Mehrkammerreaktor oder die Kombination der Apparate.

Bevorzugt wird der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens nur bis zu einem  
20 Umsatzgrad von 40 bis 80 %, bevorzugt 50 bis 70 % – definiert als Molverhältnis abreagierter Aldehyd der Formel II zu eingesetztem Aldehyd der Formel II – geführt und der nicht umgesetzte Aldehyd der Formel II zusammen mit gegebenenfalls als Nebenprodukt gebildetem in 2-Position substituierten Acrylaldehyd vom Reaktionsprodukt abgetrennt. Die Trennung kann durch eine Phasentrennung erfolgen, wobei  
25 die organische Phase, die im wesentlichen Aldehyd der Formel II, 2-Methylolalkanal und den gebildeten in 2-Position substituierten Acrylaldehyd enthält, von der wässrigen Phase abgetrennt wird, die überwiegend 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III und Formaldehyd enthält. Die abgetrennte organische Phase wird zurückgeführt. Gegebenenfalls kann die organische Phase vor der Rückführung ganz oder teilweise  
30 einer Destillation unterworfen werden, wobei das entstehende Destillat zurückgeführt wird. Alternativ zur Phasentrennung kann die Trennung auch destillativ erfolgen.



Bevorzugt wird diese Destillation als Rektifikation ausgeführt, beispielsweise batchweise oder kontinuierlich. Die Rektifikation kann beispielsweise bei einem Druck von 0,01 bis 50 bar, bevorzugt zwischen 0,1 und 10 bar durchgeführt werden. Die rückzuführende organische Phase bzw. dessen Destillat kann direkt in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt werden oder zunächst in einer gesonderten Reaktionsstufe vorbehandelt werden, wie aus DE-A 196 53 093 und EP-A 860 419 bekannt ist.

Nach dem ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III erhalten, wobei die Ausbeute an 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III bezüglich eingesetztem Aldehyd der Formel II in der Regel >90 %, bevorzugt >95 % beträgt. 2,2-Dimethylolalkanal liegt dabei in der wässrigen Phase des entstehenden Reaktionsgemischs vor. Der Gehalt an 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III in der wässrigen Phase beträgt vorzugsweise 5 – 60 Gew.-%, bevorzugt 15 – 40 Gew.-%.

Das 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III kann gewünschtenfalls isoliert werden, beispielsweise durch Destillation. Bevorzugt wird jedoch die wässrige Phase aus dem ersten Reaktionsschritt abgetrennt und ohne Isolierung des 2,2-Dimethylolalkanals der Formel III dem zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens zugeführt.

Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das aus dem ersten Schritt erhaltene 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III mit Calciumhydroxid und Formaldehyd zu dem entsprechenden Trimethylolalkan der Formel I umgesetzt. Vorzugsweise wird dabei das 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III in wässriger Lösung eingesetzt.

Das molare Verhältnis von 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III zu Formaldehyd kann beispielsweise 1:1 bis 1:5, bevorzugt 1:1 bis 1:3, insbesondere bevorzugt 1:1 bis 1:1,5 betragen.

Der Formaldehyd wird bevorzugt in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt, die beispielsweise 1 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 32 Gew.-% Formaldehyd enthält.

- 5 In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die aus dem ersten Reaktionsschritt erhaltene wässrige Lösung von 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III nicht vollständig abreagierten und/oder noch nicht vollständig abgetrennten Formaldehyd. Werden solche Lösungen in den zweiten Reaktionsschritt eingesetzt, muss entsprechend weniger Formaldehyd zugegeben werden, um die oben  
10 angegebenen Molverhältnisse einzustellen. Es kann beispielsweise so vorgegangen werden, dass im ersten Reaktionsschritt ein Überschuß an Formaldehyd eingesetzt wird, vorzugsweise wird der Überschuß so gewählt, dass im zweiten Reaktionsschritt kein weiterer Formaldehyd mehr zugesetzt werden muß. Die problematische Abtrennung von Formaldehyd aus einer wässrigen Lösung in Gegenwart eines 2,2-Dimethylolalkanals der Formel III entfällt, was einen weiteren Vorzug des  
15 Verfahrens darstellt, da die Selektivität der ersten Reaktionsstufe mit dem Formaldehyd-Überschuß ansteigt.

- Die zugesetzte Calciumhydroxidmenge kann bezogen auf das 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III beispielsweise 0,4 bis 1 Moläquivalente, bevorzugt, 0,5 bis 0,7, besonders bevorzugt 0,5 bis 0,6 Moläquivalente betragen.  
20

- Der zweite Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens kann beispielsweise bei Temperaturen von 10 bis 130°C, bevorzugt 10 bis 80°C, besonders bevorzugt 10 bis  
25 70°C durchgeführt werden. Wenn die gewählte Reaktionstemperatur den Siedepunkt der Komponenten der Reaktionsmischung übersteigt, kann der zweite Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens unter erhöhtem Druck durchgeführt werden.

- Dieser Schritt kann kontinuierlich, semibatchweise oder batchweise in bekannten  
30 Reaktionsapparaten, z.B. Rührkesselreaktoren, Rührkesselkaskaden oder Mehrkammerreaktoren oder einer Kombination dieser Apparate durchgeführt werden.

Die Verweilzeit im Reaktor kann beispielsweise 5 Minuten bis 10 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 5 Stunden betragen.

- 5 Ist in der wässrigen Lösung des 2,2-Dimethylolalkans der Formel III aus dem ersten Reaktionsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens als Nebenkompone-  
nte 2-Methylolalkanal enthalten, beeinträchtigt dies den zweiten Schritt nicht. 2-Methylolalkanal wird unter den Bedingungen für den 2. Reaktionsschritt ebenfalls in  
das gewünschte Trimethylolalkan überführt. Liegt 2-Methylolalkanal in der 2,2-Di-  
10 methylolalkanal-Lösung vor, ist bei den obigen Angaben von molaren Verhältnissen von 2,2-Dimethylolalkanal zu Formaldehyd und zu Calciumhydroxid dem 2,2-Di-  
methylolalkanal der Formel III das vorhandene 2-Methylolalkanal hinzuzurechnen.

- 15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man eine wässrige Suspension, die im Wesentlichen neben dem gebildeten Calciumformiat und nicht umgesetztem Formaldehyd Trimethylolalkan der Formel I enthält.

- Die Reaktionsprodukte Trimethylolalkan der Formel I und Calciumformiat lassen sich auf an sich bekannte Weise als Reinstoffe isolieren.

- 20 Besonders vorteilhaft hat sich das erfindungsgemäße Verfahren für die Herstellung von Trimethylolpropan ausgehend von n-Butyraldehyd und Formaldehyd erwiesen.

- Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung des erfindungsgemäßen  
25 Verfahrens, wobei dieses in keiner Weise auf die Beispiele beschränkt ist.

### **Beispiele**

Die Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanal ist bekannt. Beispielsweise lässt sich gemäß DE-A 196 53 093 n-Butyraldehyd und Formaldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen eines tertiären Amins zu 2,2-Dimethylolbutanal umsetzen. Das so erhaltene 2,2-Dimethylolbutanal kann im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich 2,2-Dimethylolalkanal-Lösungen, die nach anderen bekannten Verfahren hergestellt wurden, im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzen. Die folgenden Beispiele zeigen, dass ausgehend von wässrigen 2,2-Dimethylolbutanal-Lösungen im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens Trimethylolpropan in Ausbeuten von größer als 93 % erhalten wird.

#### **Beispiel 1**

In einem 0,5 l Glasreaktor wurden 9,11 g Calciumhydroxid (0,123 mol) zusammen mit 148,6 g Wasser vorgelegt und auf 50 °C erwärmt. Zu dieser Suspension wurden dann 163,3 g einer wässrigen 2,2-Dimethylolbutanal-Lösung, die 19,1 Gew.-% 2,2-Dimethylolbutanal (0,236 mol), 1,7 Gew.-% Trimethylolpropan (0,021 mol) und 10,2 Gew.-% Formaldehyd (0,555 mol) enthält, in 15 min zugetropft. Anschließend ließ man 10 min nachreagieren. Die Produktlösung enthielt 10,13 Gew.-% Trimethylolpropan (Ausbeute 94,3 % d. Th.)

#### **Beispiel 2**

In einem 0,5 l Glasreaktor wurden 4,56 g Calciumhydroxid (0,062 mol) zusammen mit 61,0 g Wasser vorgelegt und auf 40°C erwärmt. Zu dieser Suspension wurden dann 100 g einer wässrigen 2,2-Dimethylolbutanal-Lösung, die 16,4 Gew.-% 2,2-Dimethylolbutanal (0,124 mol), 0,9 Gew.-% Trimethylolpropan (0,67 mmol) und 12,1 Gew.-% Formaldehyd (0,403 mol) enthält, in 15 min zugetropft. Anschließend ließ

man 20 min nachreagieren. Die Produktlösung enthielt 9,73 Gew.-% Trimethylolpropan (Ausbeute 96,3 % d. Th.)

### **Beispiel 3**

5

In einem 0,5 l Glasreaktor wurden 4,56 g Calciumhydroxid (0,062 mol) zusammen mit 60,0 g Wasser vorgelegt und auf 25 °C erwärmt. Zu dieser Suspension wurden dann 100 g einer wässrigen 2,2-Dimethylolbutanal-Lösung, die 16,1 Gew.-% 2,2-Dimethylolbutanal (0,122 mol), 2,91 Gew.-% Trimethylolpropan (0,022 mol) und 12,7 Gew.-% Formaldehyd (0,424 mol) enthält, in 15 min zugetropft. Anschließend ließ man 60 min nachreagieren. Die Produktlösung enthielt 11,24 Gew.-% Trimethylolpropan (Ausbeute 95,7 % d. Th.)

10

### **Beispiel 4**

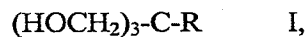
15

In einem 0,5 l Glasreaktor wurden 4,56 g Calciumhydroxid (0,062 mol) zusammen mit 60,0 g Wasser vorgelegt und auf 30 °C erwärmt. Zu dieser Suspension wurden dann 100 g einer wässrigen 2,2-Dimethylolbutanal-Lösung, die 16,1 Gew.-% 2,2-Dimethylolbutanal (0,122 mol), 2,91 Gew.-% Trimethylolpropan (0,022 mol) und 12,7 Gew.-% Formaldehyd (0,424 mol) enthielt, in 15 min zugetropft. Anschließend ließ man 20 min nachreagieren. Die Produktlösung enthielt 10,99 Gew.-% Trimethylolpropan (Ausbeute 93,6 % d. Th.)

20

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkanen der allgemeinen Formel I



wobei

R für Methylol, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub>-Aralkyl steht,

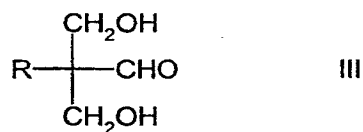
unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumformiat ausgehend von einem Aldehyd der Formel II



wobei

R die oben angegebene Bedeutung hat,

dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt ein Aldehyd der Formel II und Formaldehyd in Gegenwart einer Base zu einem 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III



wobei

R die oben angegebene Bedeutung hat,

umgesetzt werden, und man in einem zweiten Schritt die Verbindung der Formel III mit Formaldehyd in Gegenwart von Calciumhydroxid zur Reaktion bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R für Methylol oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl steht.
3. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass ausgehend von n-Butyraldehyd Trimethylolpropan hergestellt wird.
4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Reaktionsstufe stufenweise unter Rückführung entstehender Nebenprodukte und nicht umgesetzter Edukte durchgeführt wird.
5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Schritt die 2-10-fache molare Menge an Formaldehyd bezogen auf den Aldehyd der Formel II eingesetzt wird.
6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Reaktionsschritt als Base Trimethylamin, Triethylamin, Natriumhydroxid und/oder Calciumhydroxid verwendet wird.
7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die im ersten Reaktionsschritt eingesetzte Base in einer Menge von 0,001 bis 0,5 mol pro mol Aldehyd der Formel II vorliegt.
8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der im zweiten Reaktionsschritt eingesetzte Aldehyd der Formel III in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt wird, wobei der Aldehydgehalt 5-60 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Reaktionsschritt 0,4 bis 1 Moläquivalente Calciumhydroxid bezogen auf den Aldehyd der Formel III eingesetzt werden.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Reaktionsschritt das molare Verhältnis von 2,2-Dimethylolalkanal der Formel III zu Formaldehyd 1:1 bis 1:5 beträgt.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/00016

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C29/14 C07C31/22 C07C45/75 C07C47/19

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 468 718 A (J.A. WYLER) 26 April 1949 (1949-04-26) the whole document ----	1-3,6,8
A	DE 196 53 093 A (BASF) 25 June 1998 (1998-06-25) cited in the application the whole document ----	1
A	US 4 122 290 A (O. IMMEL, ET AL.) 24 October 1978 (1978-10-24) the whole document ----	1
A	EP 0 708 073 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL) 24 April 1996 (1996-04-24) the whole document -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 June 2001

Date of mailing of the international search report

15/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00016

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2468718	A	26-04-1949	NONE	
DE 19653093	A	25-06-1998	CN 1238753 A	15-12-1999
			WO 9828253 A	02-07-1998
			EP 0946483 A	06-10-1999
			US 6187971 B	13-02-2001
US 4122290	A	24-10-1978	DE 2702582 A	27-07-1978
			ES 466196 A	01-10-1978
			FR 2377989 A	18-08-1978
			GB 1565781 A	23-04-1980
			IT 1102018 B	07-10-1985
			JP 53092705 A	15-08-1978
			SE 7800657 A	23-07-1978
EP 0708073	A	24-04-1996	CN 1130616 A,B	11-09-1996
			DE 69510152 D	15-07-1999
			DE 69510152 T	28-10-1999
			JP 8169856 A	02-07-1996
			US 5608121 A	04-03-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00016

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C29/14 C07C31/22 C07C45/75 C07C47/19

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 468 718 A (J.A. WYLER) 26. April 1949 (1949-04-26) das ganze Dokument	1-3,6,8
A	DE 196 53 093 A (BASF) 25. Juni 1998 (1998-06-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	US 4 122 290 A (O. IMMEL, ET AL.) 24. Oktober 1978 (1978-10-24) das ganze Dokument	1
A	EP 0 708 073 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL) 24. April 1996 (1996-04-24) das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2468718 A	26-04-1949	KEINE	
DE 19653093 A	25-06-1998	CN 1238753 A	15-12-1999
		WO 9828253 A	02-07-1998
		EP 0946483 A	06-10-1999
		US 6187971 B	13-02-2001
US 4122290 A	24-10-1978	DE 2702582 A	27-07-1978
		ES 466196 A	01-10-1978
		FR 2377989 A	18-08-1978
		GB 1565781 A	23-04-1980
		IT 1102018 B	07-10-1985
		JP 53092705 A	15-08-1978
		SE 7800657 A	23-07-1978
EP 0708073 A	24-04-1996	CN 1130616 A, B	11-09-1996
		DE 69510152 D	15-07-1999
		DE 69510152 T	28-10-1999
		JP 8169856 A	02-07-1996
		US 5608121 A	04-03-1997